WO 2005/032255 PCT/EP2004/010917

Fungizide Mischungen

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten
 - 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

10 und

2) Quinoxyfen der Formel II,

in einer synergistisch wirksamen Menge.

15

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der *Oomyceten* mit Mischungen der Verbindung I mit der Verbindung II und die Verwendung der Verbindung I mit der Verbindung II zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

20

Die Verbindung I, 5-Chlor-7-(4-methyl-piperidin-1-yl)-6-(2,4,6-trifluor-phenyl)-[1,2,4]tri-azolo[1,5-a]pyrimidin, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist aus der Literatur bekannt (WO 98/46607).

Die Verbindung II, 5,7-Dichlor-4-(4-fluor-phenoxy)-chinolin, ihre Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist ebenfalls aus der Literatur bekannt (US 5 240 940; common name: Quinoxyfen). Quinoxyfen ist als Fungizid gegen Mehltauerkrankungen im Markt etabliert.

Mischungen von Triazolopyrimidinderivaten mit Quinoxyfen sind allgemein aus EP-A 988 790 bekannt. Die Verbindung I ist von der allgemeinen Offenbarung dieser Schrift umfasst, ist jedoch nicht explizit erwähnt. Die Kombination der Verbindung I mit Quinoxyfen ist daher neu.

5

10

15

20

25

30

35

40

Die in EP-A 988 790 beschriebenen synergistischen Mischungen von Triazolopyrimidinen werden als fungizid wirksam gegen verschiedene Krankheiten von Getreide, Obst und Gemüse, insbesondere Mehltau an Weizen und Gerste oder Grauschimmel an Äpfeln beschrieben. Die fungizide Wirkung dieser Mischungen gegen Schadpilze aus der Klasse der *Oomyceten* lässt jedoch zu wünschen übrig.

Das biologische Verhalten von Oomyceten weicht deutlich von dem der Ascomyceten, Deuteromyceten, und Basidiomyceten ab, denn Oomyceten sind biologisch eher mit Algen als mit Pilzen verwandt. Daher sind Erkenntnisse zur fungiziden Aktivität von Wirkstoffen gegen "echte Pilze", wie Ascomyceten, Deuteromyceten, und Basidiomyceten nur sehr eingeschränkt auf Oomyceten übertragbar.

Oomyceten verursachen wirtschaftlich bedeutsame Schäden an verschiedenen Kulturpflanzen. In vielen Regionen stellen Infektionen durch *Phytophthora infestans* im Kartoffel- und Tomatenanbau die bedeutendsten Pflanzenkrankheiten dar. Im Weinbau werden erhebliche Schäden durch Rebenperonospora verursacht.

Es besteht ein andauernder Bedarf an neuen *Oomyceten*-Mitteln in der Landwirtschaft, da die Schadpilze gegen die im Markt etablierten Produkte, wie z.B. Metalaxyl und strukturell ähnliche Wirkstoffe, bereits verbreitet Resistenzen entwickelt haben.

Praktische Erfahrungen in der Landwirtschaft haben gezeigt, dass der wiederholte und ausschließliche Einsatz eines Einzelwirkstoffs bei der Bekämpfung von Schadpilzen in vielen Fällen zur schnellen Selektion von solchen Pilzstämmen führt, die gegen den betreffenden Wirkstoff eine natürliche oder adaptierte Resistenz entwickelt haben. Eine wirksame Bekämpfung dieser Pilze mit dem betreffenden Wirkstoff ist dann nicht mehr möglich.

Um die Gefahr der Selektion von resistenten Pilzstämmen zu verringern, werden heutzutage zur Bekämpfung von Schadpilzen bevorzugt Mischungen verschiedener Wirkstoffe eingesetzt. Durch Kombination von Wirkstoffen mit unterschiedlichen Wirkungsmechanismen kann der Bekämpfungserfolg über längere Zeit gesichert werden.

Im Hinblick auf effektives Resistenzmanagement und eine wirkungsvolle Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der *Oomyceten* bei möglichst geringen Aufwandmen-

gen lagen der vorliegenden Erfindung Mischungen als Aufgabe zugrunde, die bei möglichst geringer Gesamtmenge an ausgebrachten Wirkstoffen eine ausreichende Wirkung gegen die Schadpilze zeigen.

Demgemäss wurden die eingangs definierten Mischungen gefunden. Es wurde außerdem gefunden, dass sich bei gleichzeitiger gemeinsamer oder getrennter Anwendung der Verbindung I und der Verbindung II oder bei Anwendung der Verbindungen I und der Verbindung II nacheinander *Oomyceten* besser bekämpfen lassen als mit den Einzelverbindungen (synergistische Mischungen).

10

15

20

Die Mischungen der Verbindung I und der Verbindung II bzw. die gleichzeitige gemeinsame oder getrennte Verwendung der Verbindung I und der Verbindung II zeichnen sich aus durch eine hervorragende Wirksamkeit gegen pflanzenpathogene Pilze aus der Klasse der *Oomyceten*, insbesondere von *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, sowie *Plasmopara viticola* an Reben. Sie können im Pflanzenschutz als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung von *Oomyceten* an verschiedenen Kulturpflanzen wie Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Salat und Kürbisgewächse), Kartoffeln, Tomaten, Reben und entsprechende Samen.

Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der Kraut- und Knollenfäule an Tomaten und Kartoffeln, die durch *Phytophthora infestans* verursacht wird, sowie des falschen Rebenmehltaus (Rebenperonospora), verursacht durch *Plasmopara viticola*.

25

40

Darüber hinaus ist die erfindungsgemäße Kombination der Verbindungen I und II auch zur Bekämpfung anderer Pathogene geeignet, wie z. B. Septoria- und Puccinia-Arten in Getreide und Alternaria- und Boytritis-Arten in Gemüse, Obst und Wein.

- 30 Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I und II ein, denen man je nach Bedarf weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden, oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.
- 35 Als weitere Wirkstoffe im voranstehenden Sinne kommen insbesondere Fungizide ausgewählt aus der folgenden Gruppe in Frage:
 - Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
 - Aminderivate wie Aldimorph, Dodemorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Tridemorph,

- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin oder Streptomycin,
- Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Enilconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Flutriafol, Hexaconazol, Imazalil, Ipconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Simeconazol, Tebuconazol, Tetraconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
 - Dicarboximide wie Myclozolin, Procymidon,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Metam, Propineb, Polycarbamat, Ziram, Zi neb,
 - Heterocylische Verbindungen wie Anilazin, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Famoxadon, Fenamidon, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Pyroquilon, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Tiadinil, Tricyclazol, Triforine,
- Nitrophenylderivate wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl,
 - Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
 - Schwefel,

5

30

35

40

- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Diclomezin, Diclocymet, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofosmethyl, Quintozene, Zoxamid,
 - Strobilurine wie Fluoxastrobin, Metominostrobin, Orysastrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
- 25 Sulfensäurederivate wie Captafol,
 - Zimtsäureamide und Analoge wie Flumetover.

In einer Ausführungsform der erfindungsgemäßen Mischungen werden den Verbindungen I und II ein weiteres Fungizid III oder zwei Fungizide III und IV beigemischt. Mischungen der Verbindungen I und II mit einer Komponente III sind bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Mischungen der Verbindungen I und II.

Die Verbindung I und die Verbindung II können gleichzeitig gemeinsam oder getrennt oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat.

Bei der Bekämpfung für Pflanzen pathogener Schadpilze erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindung I und der Verbindung II oder der Mischungen aus der Verbindung I und der Verbindung II durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor

oder nach dem Auflaufen der Pflanzen. Bevorzugt erfolgt die Applikation der Mischungen durch Besprühen der Blätter.

- Die Verbindung I und die Verbindung II werden üblicherweise in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100, vorzugsweise 50:1 bis 1:10, insbesondere 10:1 bis 1:5 angewandt.
 - Die Komponenten III und ggf. IV werden gewünschtenfalls im Verhältnis von 20:1 bis 1:20 zu der Verbindung I zugemischt.
- Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen je nach Art der Verbindung und des gewünschten Effekts bei 5 g/ha bis 2000 g/ha, vorzugsweise 50 bis 1500 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.
- Die Aufwandmengen für die Verbindung I liegen entsprechend in der Regel bei 1 bis 1000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 750 g/ha, insbesondere 20 bis 500 g/ha.
 - Die Aufwandmengen für die Verbindung II liegen entsprechend in der Regel bei 5 bis 2000 g/ha, vorzugsweise 10 bis 1000 g/ha, insbesondere 50 bis 750 g/ha.
- 20 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut, vorzugsweise 1 bis 750 g/100kg, insbesondere 5 bis 500 g/100 kg verwendet.
- Die erfindungsgemäßen Mischungen, bzw. die Verbindungen I und II können in die üblichen Formulierungen überführt werden, z.B. Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Stäube, Pulver, Pasten und Granulate. Die Anwendungsform richtet sich nach dem jeweiligen Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen Verbindung gewährleisten.
- Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln und Dispergiermitteln. Als Lösungsmittel / Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht:
 - Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butryolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden,
- Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate);

Emulgiermittel wie nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Ligninsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure, Phenolsulfonsäure, Dibutylnaphthalinsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettalkoholglykolether zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphtalinsulfonsäure mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenylpolyglykolether, Tristerylphenylpolyglykolether, Alkylarylpolyetheralkohole, Alkohol- und Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose in Betracht.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

20

30

35

40

Pulver-, Streu- und Stäubmittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nussschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,01 und 95 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 90 Gew.-% der Wirkstoffe. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

Beispiele für Formulierungen sind: 1. Produkte zur Verdünnung in Wasser

- A) Wasserlösliche Konzentrate (SL)
- 5 10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Wasser oder einem wasserlöslichen Lösungsmittel gelöst. Alternativ werden Netzmittel oder andere Hilfsmittel zugefügt. Bei der Verdünnung in Wasser löst sich der Wirkstoff.
 - B) Dispergierbare Konzentrate (DC)
- 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Cyclohexanon unter Zusatz eines Dispergiermittels z.B. Polyvinylpyrrolidon gelöst. Bei Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Dispersion.
 - C) Emulgierbare Konzentrate (EC)
- 15 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.
 - D) Emulsionen (EW, EO)
- 40 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in Xylol unter Zusatz von Ca-Dodecylbenzolsulfonat und Ricinusölethoxylat (jeweils 5 %) gelöst. Diese Mischung wird mittels einer Emulgiermaschine (Ultraturax) in Wasser eingebracht und zu einer homogenen Emulsion gebracht. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine Emulsion.
- 25 E) Suspensionen (SC, OD)
 - 20 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln und Wasser oder einem organischen Lösungsmittel in einer Rührwerkskugelmühle zu einer feinen Wirkstoffsuspension zerkleinert. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Suspension des Wirkstoffs.

30

35

- F) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Granulate (WG, SG) 50 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln fein gemahlen und mittels technischer Geräte (z.B. Extrusion, Sprühturm, Wirbelschicht) als wasserdispergierbare oder wasserlösliche Granulate hergestellt. Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.
- G) Wasserdispergierbare und wasserlösliche Pulver (WP, SP)
 75 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden unter Zusatz von Dispergier- und Netzmitteln sowie Kieselsäuregel in einer Rotor-Strator Mühle vermahlen. Bei der Verdünnung in
 Wasser ergibt sich eine stabile Dispersion oder Lösung des Wirkstoffs.

2. Produkte für die Direktapplikation

H) Stäube (DP)

5 Gew.Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95 % feinteiligem Kaolin innig vermischt. Man erhält dadurch ein Stäubmittel.

I) Granulate (GR, FG, GG, MG)

0.5 Gew-Teile der Wirkstoffe werden fein gemahlen und mit 95.5 % Trägerstoffe verbunden. Gängige Verfahren sind dabei die Extrusion, die Sprühtrocknung oder die Wirbelschicht. Man erhält dadurch ein Granulat für die Direktapplikation.

J) ULV- Lösungen (UL)

10 Gew.-Teile der Wirkstoffe werden in einem organischen Lösungsmittel z.B. Xylol gelöst. Dadurch erhält man ein Produkt für die Direktapplikation.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, z.B. in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubmitteln, Streumitteln, Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulver, Öldispersionen) durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermitttel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Die Wirkstoffkonzentrationen in den anwendungsfertigen Zubereitungen können in größeren Bereichen variiert werden. Im allgemeinen liegen sie zwischen 0,0001 und 10%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 1%.

Die Wirkstoffe können auch mit gutem Erfolg im Ultra-Low-Volume-Verfahren (ULV) verwendet werden, wobei es möglich ist, Formulierungen mit mehr als 95 Gew.-% Wirkstoff oder sogar den Wirkstoff ohne Zusätze auszubringen.

10

20

30

Zu den Wirkstoffen können Öle verschiedenen Typs, Netzmittel, Adjuvants, Herbizide, Fungizide, andere Schädlingsbekämpfungsmittel, Bakterizide, gegebenenfalls auch erst unmittelbar vor der Anwendung (Tankmix), zugesetzt werden. Diese Mittel können zu den erfindungsgemäßen Mitteln im Gewichtsverhältnis 1:10 bis 10:1 zugemischt werden.

Die Verbindungen I und II, bzw. die Mischungen oder die entsprechenden Formulierungen werden angewendet, indem man die Schadpilze, die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der Verbindungen I und II bei getrennter Ausbringung, behandelt. Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

Die fungizide Wirkung der Verbindung und der Mischungen lässt sich durch folgende 15 Versuche zeigen:

Die Wirkstoffe wurden getrennt oder gemeinsam als eine Stammlösung aufbereitet mit 0,25 Gew.-% Wirkstoff in Aceton oder DMSO. Dieser Lösung wurde 1 Gew.-% Emulgator Uniperol® EL (Netzmittel mit Emulgier- und Dispergierwirkung auf der Basis ethoxylierter Alkylphenole) zugesetzt und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

Anwendungsbeispiel - Wirksamkeit gegen Rebenperonospora verursacht durch Plas-25 mopara viticola

Blätter von Topfreben der Sorte "Riesling" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Am folgenden Tag wurden die Unterseiten der Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwermmung von Plasmopara viticola inokuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24°C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangienträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt. 35

Die visuell ermittelten Werte für den Prozentanteil befallener Blattflächen wurden in Wirkungsgrade als % der unbehandelten Kontrolle umgerechnet.

Der Wirkungsgrad (W) wird nach der Formel von Abbot wie folgt berechnet:

$$W = (1 - \alpha/\beta) \cdot 100$$

5

- α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und
- β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 weisen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

Die zu erwartenden Wirkungsgrade für Wirkstoffkombinationen wurden nach der Colby-Formel (Colby, S. R. (Calculating synergistic and antagonistic responses of herbicide Combinations", Weeds, <u>15</u>, S. 20 - 22, 1967) ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

Colby Formel:

$$E = x + y - x \cdot y/100$$

20

15

- E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b
- 25 x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a
 - y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

30

Als Vergleichsverbindungen wurden die von den in EP-A 988 790 beschriebenen Quinoxyfen-Mischungen bekannten Verbindungen A und B verwendet:

Tabelle A - Einzelwirkstoffe

	\A/intentoff	Wirkstoffkonzentration	Wirkungsgrad in % der
Beispiel	Wirkstoff	in der Spritzbrühe [ppm]	unbehandelten Kontrolle
1	•	Kontrolle (unbehandelt)	(84 % Befall)
2	1	4	52
2	II (Quiposefon)	16	16
3	II (Quinoxyfen)	1	0
4	Vergleich A	4	16
5	Vergleich B	4	52

Tabelle B – erfindungsgemäße Mischungen

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
6	I+II 4+1 ppm 4:1	76	52
7	I+II 4+16 ppm 1:4	82	60

^{*)} berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

Tabelle C – Vergleichsversuche – Mischungen bekannt aus EP-A 988 780

Beispiel	Wirkstoffmischung Konzentration Mischungsverhältnis	beobachteter Wirkungsgrad	berechneter Wirkungsgrad*)
8	A + II 4 + 1 ppm 4:1	28	16
9	A + II 4 + 16 pm 1:4	28	16
10	B + II 4 + 1 ppm 4:1	52	52
11	B + II 4 + 16 pm 1:4	52	52

^{*)} berechneter Wirkungsgrad nach der Colby-Formel

WO 2005/032255 PCT/EP2004/010917

Aus den Ergebnissen der Versuche geht hervor, dass die erfindungsgemäßen Mischungen durch den starken Synergismus gegen Rebenperonospora erheblich besser wirksam sind, als die aus EP-A 988 780 bekannten Quinoxyfen-Mischungen.

Patentansprüche

- 1. Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten
- 5 1) das Triazolopyrimidinderivat der Formel I,

und

2) Quinoxyfen der Formel II,

10

in einer synergistisch wirksamen Menge.

2. Fungizide Mischungen, enthaltend die Verbindung der Formel I und die Verbindung der Formel II in einem Gewichtsverhältnis von 100:1 bis 1:100.

- 3. Fungizides Mittel, enthaltend einen flüssigen oder festen Trägerstoff und eine Mischung gemäß Anspruch 1 oder 2.
- Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen aus der Klasse der Oomyceten, dadurch gekennzeichnet, dass man die Pilze, deren Lebensraum oder die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen, den Boden oder Saatgüter mit einer wirksamen
 Menge der Verbindung I und der Verbindung II gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindungen I und II gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.
- 6. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 auf die vor Pilzbefall zu schützenden Pflanzen oder den Boden in einer Menge von 5 g/ha bis 2000 g/ha aufwendet.

PCT/EP2004/010917

7. Verfahren nach Ansprüchen 4 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge von 1 bis 1000 g/100 kg Saatgut anwendet.

- 8. Verfahren nach Ansprüchen 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Schadpilz *Plasmopara viticola* bekämpft wird.
- 9. Saatgut, enthaltend die Mischung gemäß Ansprüchen 1 oder 2 in einer Menge
 10 von 1 bis 1000 g/100 kg.
 - 10. Verwendung der Verbindung I und der Verbindung II gemäß Anspruch 1 zur Herstellung eines zur Bekämpfung von *Oomyceten* geeigneten Mittels.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIF IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER A01N43/90 A01N43/42 //(A01N43/90,43:42)		
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classificat	ion and IPC	
B. FIELDS			
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification $A01N$	n symbols)	
	ion searched other than minimum documentation to the extent that su		
	ata base consulted during the International search (name of data base		
EPU-IN	ternal, CHEM ABS Data, WPI Data, BIO	313	
C. DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No.
Α	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID 29 March 2000 (2000-03-29) the whole document	CO)	
Α	US 6 277 856 B1 (REICHERT GUNTER 21 August 2001 (2001-08-21) the whole document	ET AL)	
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
° Special co	ategories of cited documents:		
"A" docume consid	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or th invention "X" document of particular relevance; the of	the application but early underlying the claimed invention
which citatio	ent which may throw doubts on priority claim(s) or	cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or moments, such combination being obvious	cument is taken alone claimed invention ventive step when the ore other such docu-
	ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	in the art. *&* document member of the same patent	family
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	urch report
1	7 November 2004	24/11/2004	
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tol. (231 70) 240 2000 Tv. 21 551 epo pl	Authorized officer	
1	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bertrand, F	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

formation on patent family members

Intermonal Application No PCT/EP2004/010917

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date	
EP 0988790	A	29-03-2000	AT	240648	T	15-06-2003
			DE	69908052	D1	26-06-2003
			DE	69908052	T2	27-11-2003
			DK	988790	T3	22-09-2003
			ΕP	0988790	A1	29-03-2000
			ES	2203021	T3	01-04-2004
			PT	988790	Т	31-10-2003
			SI	988790	T1	31-10-2003
US 6277856	B1	21-08-2001	US	2003206968	A1	06-11-2003
22.7000			ÜS	6518275	B1	11-02-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Interpreparation PCT/EP2004/010917

a. Klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 A01N43/90 A01N43/42					
//(A01N43/90,43:42)					
Nach der Int	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	sifikation und der IPK	ł		
	RCHIERTE GEBIETE				
Recherchier IPK 7	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol A01N	le)			
2110	7021		ł		
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die recherchierten Gebiete fallen	ᅱ		
. Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)	\neg		
EPO-In	ternal, CHEM ABS Data, WPI Daṭa, BIO	SIS			
			_		
	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	Advis Debugge Accepted No.	\dashv		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.			
Α	EP 0 988 790 A (AMERICAN CYANAMID	co)			
	29. März 2000 (2000–03–29)				
	das ganze Dokument				
Α	US 6 277 856 B1 (REICHERT GUNTER	ET AL)			
	21. August 2001 (2001-08-21) das ganze Dokument				
			l		
	•				
<u> </u>					
i I			I		
☐ Weit	lere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	Y Siehe Anhang Patentfamilie			
	ehmen e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatu:	ım		
'A' Veröffe	Ritichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, iicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der			
'E' älteres	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegende Theorie angegeben ist			
"L" Veröffer	ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft er-	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfind kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden	_		
3011 00	is die aus einem anderen beschderen Grund angegeben ist (me	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfind kann nicht als auf erfinderischer T\u00e4ligkeit beruhend betrachtet			
	หมกา) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, lenutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist			
P Veröffe	attichung die vor dem internationalen. Anmoldedatum, aber nach	*&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie Ist			
Datum des	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts			
1	7. November 2004	24/11/2004			
Name und I	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter			
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl,	Danta and E			
Fax: (+31-70) 340-3016 Bertrand, F					

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intermanales Aktenzeichen
PCT/EP2004/010917

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0988790	A	29-03-2000	AT DE DE DK EP ES PT SI	240648 T 69908052 D 69908052 T 988790 T 0988790 A 2203021 T 988790 T 988790 T	2 27-11-2003 3 22-09-2003 1 29-03-2000 3 01-04-2004 31-10-2003
US 6277856	B1	21-08-2001	US US	2003206968 A 6518275 B	-